

PRODUCTION OF FUSED ULTRAFINE PARTICLES

Publication number: JP9309798 (A)

Publication date: 1997-12-02

Inventor(s): KIYO HEISHIYA; TANAKA SHUNICHIRO

Applicant(s): JAPAN RES DEV CORP; TANAKA SHUNICHIRO

Classification:

- international: *B01J19/00; B01J19/12; B22F1/00; C30B30/00; B01J19/00; B01J19/12; B22F1/00; C30B30/00; (IPC1-7): C30B30/00; B01J19/00; B01J19/12; B22F1/00*

- European:

Application number: JP19960126644 19960522

Priority number(s): JP19960126644 19960522

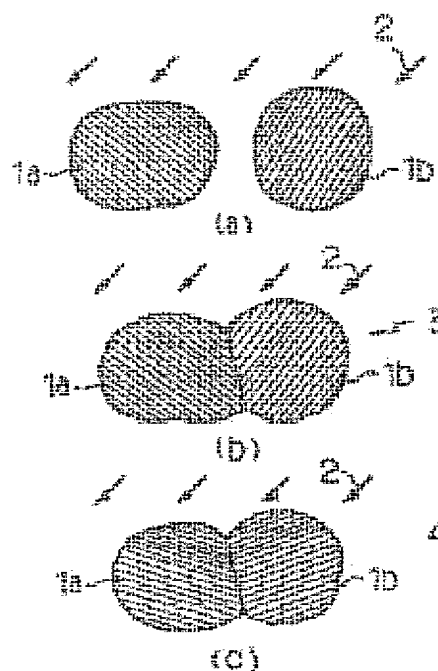
Also published as:

JP3426083 (B2)

Abstract of JP 9309798 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable each of ultrafine particles to be fused to each other under controlled conditions and increase the stabilization of fused ultrafine particles which are important in the application of fused ultrafine particles. **SOLUTION:**

At least two ultrafine metallic particles adjacent to each other 1a, 1b are irradiated with high-energy beams 2, for example, electron beams to fuse the two ultrafine metallic particles thereby forming a fused ultrafine particle 3 having a corresponding grain boundary. These fused ultrafine metallic particles 3 are further irradiated with high-energy beams to lower the σ value in the corresponding grain boundaries thereby producing stabilized ultrafine fused metallic particles 4.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-309798

(43) 公開日 平成9年(1997)12月2日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B	30/00		C 3 0 B 30/00	
B 0 1 J	19/00		B 0 1 J 19/00	N
	19/12		19/12	C
B 2 2 F	1/00		B 2 2 F 1/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-126644

(22) 出願日 平成8年(1996)5月22日

(71) 出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 594053785

田中 俊一郎

神奈川県横浜市瀬谷区本郷1-35-12

(72) 発明者 許 並社

神奈川県横浜市金沢区柴町32-8-102

(72) 発明者 田中 俊一郎

神奈川県横浜市瀬谷区本郷1-35-12

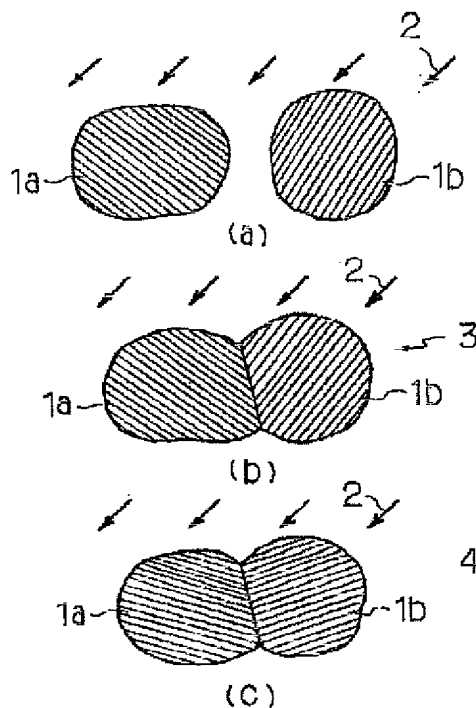
(74) 代理人 弁理士 須山 佐一

(54) 【発明の名称】 超微粒子融合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 超微粒子単体同士を制御された条件下で融合することを可能にする。さらには、超微粒子同士の融合体を応用する上で重要となる超微粒子融合体の安定化を実現する。

【解決手段】 隣接する少なくとも2つの金属超微粒子1a、1bに電子線等の高エネルギービーム2を照射して、これら2つの金属超微粒子1a、1bを融合させ、対応粒界を有する金属超微粒子融合体3を生成する。この金属超微粒子融合体3に高エネルギービームをさらに照射して、対応粒界のΣ値を低下させる等して安定化させた金属超微粒子融合体4を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 隣接する少なくとも2つの金属超微粒子に高エネルギービームを照射して、前記少なくとも2つの金属超微粒子を融合させ、対応粒界を有する金属超微粒子融合体を生成する工程と、前記対応粒界を有する金属超微粒子融合体に高エネルギービームをさらに照射して、前記金属超微粒子融合体を安定化させる工程とを有することを特徴とする超微粒子融合体の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の超微粒子融合体の製造方法において、前記安定化工程で、前記金属超微粒子融合体の対応粒界の Σ 値を低下させることを特徴とする超微粒子融合体の製造方法。

【請求項3】 請求項2記載の超微粒子融合体の製造方法において、前記安定化工程で、さらに前記対応粒界の Σ 値を低下させた金属超微粒子融合体を単結晶粒または多結晶粒とすると共に、前記単結晶粒または多結晶粒内の欠陥を減少させることを特徴とする超微粒子融合体の製造方法。

【請求項4】 基板上に分散配置された複数の金属超微粒子に対して同時に高エネルギービームを照射して、隣接する2つ以上の前記金属超微粒子を融合させ、複数の金属超微粒子融合体を生成する工程と、前記複数の金属超微粒子融合体に高エネルギービームをさらに照射して、前記複数の金属超微粒子融合体のうち対応粒界を有する金属超微粒子融合体の Σ 値を低下させて安定化させる工程とを有することを特徴とする超微粒子融合体の製造方法。

【請求項5】 請求項4記載の超微粒子融合体の製造方法において、前記安定化工程で、さらに前記複数の金属超微粒子融合体を単結晶粒または多結晶粒とする共に、前記単結晶粒または多結晶粒内の欠陥を減少させることを特徴とする超微粒子融合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属超微粒子融合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 金属粒子や化合物粒子には、その粒径を100nm以下というように超微粒子化すると、通常の粒子（例えば1 μ m以上）とは異なる特性が出現する。このような超微粒子は、新しい表面現象の発見やその概略の掌握等に適していたり、また通常のバルク等とは異なる特性を各種分野に応用し得る可能性があるため、超微粒子自体の物性や超微粒子の応用等に関する研究が進められている。

【0003】 従来、超微粒子は例えば以下に示すような物理的方法や化学的方法で作製されている。すなわち、

物理的な超微粒子の製造方法としては、不活性ガス中で金属等を蒸発させ、ガスとの衝突により冷却・凝縮させて超微粒子を生成するガス中蒸発法、蒸発源としてスパッタ現象を利用するスパッタリング法、真空中で金属を加熱し、蒸発した金属原子を有機溶剤と共に有機溶剤の凝固点以下に冷却した基板上に共蒸着させて超微粒子を得る金属蒸気合成法、オイル上に金属を蒸着させる流動油上真空蒸発法等が挙げられる。

【0004】 また、液相を利用した化学的な超微粒子の製造方法としては、高分子界面活性剤を共存させたアルコール中で貴金属塩を還流条件下で還元するコロイド法、金属アルコキシドの加水分解を利用するアルコキシド法、金属塩の混合液に沈殿剤を加えて沈殿粒子を得る共沈法等が、さらに気相を利用した化学的な超微粒子の製造方法としては、金属カルボニル化合物等の熱分解反応により金属超微粒子を得る有機金属化合物の熱分解法、金属塩化合物を反応ガス気流中で還元・酸化または窒化して超微粒子を得る金属塩化合物の還元・酸化・窒化法、酸化物・含水化合物を水素気流中で加熱して還元する水素中還元法、金属塩溶液をノズルより噴霧し熱風乾燥させる溶媒蒸発法等が挙げられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、従来の超微粒子に対する研究や開発は、主として超微粒子の集合体（超微粉体）に関するものであり、超微粒子単体に対する各種操作や制御に関する研究は十分に行われているとは言えない。これは、上述した従来の超微粒子の製造方法にも起因しており、従来の製造方法では超微粒子を粒子単体として得ることが困難であったためである。このようなことから、超微粒子単体を出発材料として応用展開を図るまでには至っていない。

【0006】 例えば、超微粒子同士の融合等を制御された条件の下で実現することによって、超微細生成物、各種デバイス、各種機能材料等の作製が可能となることが予測されるが、超微粒子同士の融合制御等に関する研究は十分に行われていないため、上記したような応用展開を図るまでには至っていない。

【0007】 このようなことから、超微粒子単体同士の制御された条件下で融合することを可能にした技術が求められており、さらには超微粒子同士の融合体を応用する上で重要となる超微粒子融合体の安定化技術等が望まれている。

【0008】 本発明は、例えば超微粒子単体からの応用展開等を可能にするためになされたもので、制御された条件下で超微粒子単体同士の融合を可能にすると共に、超微粒子融合体の安定化を実現した超微粒子融合体の製造方法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明の超微粒子融合体の製造方法は、隣接する少なくとも2つの金属超微粒子

に高エネルギービームを照射して、前記少なくとも2つの金属超微粒子を融合させ、対応粒界を有する金属超微粒子融合体を生成する工程と、前記対応粒界を有する金属超微粒子融合体に高エネルギービームをさらに照射して、前記金属超微粒子融合体を安定化させる工程とを有することを特徴としている。

【0010】上記した本発明の超微粒子融合体の製造方法は、特に前記安定化工程で前記金属超微粒子融合体の対応粒界の Σ 値を低下させることを特徴としており、またさらには前記安定化工程で、さらに前記対応粒界の Σ 値を低下させた金属超微粒子融合体を単結晶粒または多結晶粒とすると共に、前記単結晶粒または多結晶粒内の欠陥を減少させることを特徴としている。

【0011】また、本発明の他の超微粒子融合体の製造方法は、基板上に分散配置された複数の金属超微粒子に対して同時に高エネルギービームを照射して、隣接する2つ以上の前記金属超微粒子を融合させ、複数の金属超微粒子融合体を生成する工程と、前記複数の金属超微粒子融合体に高エネルギービームをさらに照射して、前記複数の金属超微粒子融合体のうち対応粒界を有する金属超微粒子融合体の Σ 値を低下させて安定化させる工程とを有することを特徴としている。

【0012】上記した本発明の超微粒子融合体の製造方法はさらに、前記安定化工程でさらに前記対応粒界の Σ 値を低下させた金属超微粒子融合体を単結晶粒または多結晶粒とすると共に、前記単結晶粒または多結晶粒内の欠陥を減少させることを特徴としている。

【0013】すなわち本発明は、隣接する少なくとも2つの金属超微粒子に高エネルギービームを照射することによって、これら金属超微粒子を融合させることができ、得られた対応粒界を有する金属超微粒子融合体に高エネルギービームをさらに照射することによって、金属超微粒子融合体の融合界面における対応粒界の Σ 値を低下させたり、またさらに金属超微粒子融合体を単結晶粒または多結晶粒化することができると共に、単結晶粒または多結晶粒内の欠陥を減少させることが可能であることを見出したことに基いて成されたものである。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0015】図1は、本発明による超微粒子融合体の製造工程の一実施形態を模式的に示す図である。まず、図1(a)に示すように、隣接する少なくとも2つの金属超微粒子1a、1bに高エネルギービーム2を照射する。

【0016】ここで、金属超微粒子1としては、Pt超微粒子、Au超微粒子、Cu超微粒子等の対応粒界を形成する金属超微粒子が挙げられ、その粒径は2~30nm程度であることが好ましい。出発物質としての金属超微粒子1の粒径が30nmを超えると、高エネルギービーム2を

照射しても融合現象を誘起することができないおそれがあり、また粒径が2nm未満の金属超微粒子1は作製自体が困難である。また隣接する2つの金属超微粒子1a、1bの間隔は粒径程度であることが好ましい。なお、上記したような出発物質として用いる金属超微粒子1は、金属超微粒子単体として操作、制御が可能であれば作製方法は特に限定されるものでなく、種々の金属超微粒子の製造方法により得られたものを使用することができる。

【0017】また、金属超微粒子1に照射する高エネルギービーム2は、特に限定されるものではなく、2つの金属超微粒子1a、1bを融合し得るエネルギーを有していればよい。例えば、強度が $1 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以上の電子線、この電子線と同等の強度を有するイオンビームのような粒子線、レーザーのような光子、X線、 γ 線、中性子線等が挙げられる。

【0018】高エネルギービーム2として電子線を用いる場合、照射強度が $1 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 未満であると、金属超微粒子融合体を生成し得るほどに金属超微粒子1を活性化できないおそれがある。言い換えると、 $1 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以上の強度を有する電子線(2)は、金属超微粒子1の活性化効果や局所加熱効果等をもたらし、これらによって金属超微粒子融合体の生成が可能となる。電子線の強度は実用的には $1 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以上であることが好ましい。高エネルギービーム2として粒子線、光子、X線、 γ 線、中性子線等を用いる場合についても同様である。

【0019】高エネルギービーム2の照射雰囲気は、使用ビームに応じて設定すればよく、例えば真空雰囲気、アルゴン雰囲気のような不活性雰囲気等が挙げられ、また場合によっては酸素含有雰囲気や窒素雰囲気等でもよい。例えば、電子線照射を適用する場合の雰囲気は $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下の真空雰囲気とすることが好ましく、これによって残留ガス原子の吸着等を防ぐことができる。また、高エネルギービーム5の照射は室温ステージ上で実施することができる。

【0020】隣接する2つの金属超微粒子1a、1bに上記したような高エネルギービーム2を同時に照射すると、金属超微粒子1a、1bが活性化して接近しはじめ、ついには図1(b)に示すように、金属超微粒子1a、1b同士が融合する。ここで、高エネルギービーム2を照射する前の金属超微粒子1a、1bの結晶方位等はランダムであるため、融合当初の金属超微粒子融合体(以下、初期融合体と記す)3では、照射前の金属超微粒子1a、1bの結晶方位や距離、および高エネルギービーム2の強度等にもよるが、融合界面における対応粒界の Σ 値は大きい確率が高い。このような対応粒界の Σ 値が大きい初期融合体3は界面エネルギーが大きく、不安定な状態であると言えることができる。

【0021】なお、上記した Σ 値は、結晶構造および格

子常数が等しい2つの結晶が結晶粒界を挟んで、どのような方位でどのような間隔の周期構造を生成しているか等を示す指標である。すなわち、2つの結晶がある界面で接している状態を考えた場合、両結晶の貫通格子を想定して、それらが特定の有理結晶軸の回りに回転関係にあると仮定すると、回転角がある特定値をとるときに、両結晶の一部の格子点が重なる。この重なった位置の作る格子を対応格子(Coincidence Site Lattice: CSL)と呼び、両結晶の格子点のうち $1/\Sigma$ の割合で格子点が一致するとき、そのCSLを Σ 値(常に奇数)で表示する。立方晶系における同一結晶を除く最も単純な対応格子は $\Sigma 3$ 粒界である。

【0022】上記したような初期融合体3に対して、さらに高エネルギービーム2を照射すると、融合界面において界面エネルギーが減少するように、各金属超微粒子1a、1bの原子配列が変化して、初期融合体3の対応粒界の Σ 値が低下する。すなわち、初期融合体3は高エネルギービーム2のさらなる照射によって、図1(c)に示すように、対応粒界の Σ 値が例えば3というように小さい金属超微粒子融合体4となる。この金属超微粒子融合体4は、対応粒界を有する融合体の中では最も安定な状態(Σ 値が最小)であることから、安定化された対応粒界を有する金属超微粒子融合体(以下、準安定化融合体と記す)と言うことができる。

【0023】また、上記した準安定化融合体4に対して、さらに高エネルギービーム2を照射すると、融合界面における結晶面および結晶方位が同一となるように、各金属超微粒子1a、1bの原子配列が変化して、例えば単結晶粒となる。この際、通常は結晶粒内に転位、回位、点欠陥等の格子欠陥や亜粒界等が存在するが、これら格子欠陥や亜粒界も原子配列の変化により減少、もしくは消滅する。このように、準安定化融合体4への高エネルギービーム2の照射は、融合粒子の単結晶粒化、および単結晶粒内における格子欠陥や亜粒界の減少もしくは消滅というような金属超微粒子融合体の安定化をもたらす。

【0024】上述した初期融合体3から準安定化融合体4への変化、および準安定化融合体4から単結晶粒等への変化は、照射する高エネルギービーム2の強度や照射時間、当初の金属超微粒子1a、1bの結晶方位や距離等によって異なるため、必ずしも一定の状態が得られるとは限らず、例えば多結晶粒となる場合もあるが、高エネルギービーム2の強度が大きいほど、あるいは照射時間が長いほど、より安定な状態を再現性よく実現することができる。このようなことから、高エネルギービーム2の強度は、例えば電子線を用いた場合 $1 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以上とすることが好ましく、また照射時間は100秒以上とすることが好ましい。

【0025】このように、隣接する少なくとも2つの金属超微粒子1a、1bに高エネルギービーム2を照射す

ることによって、金属超微粒子融合体(初期融合体)3を得ることができ、この初期融合体3にさらに高エネルギービーム2を照射することによって、融合界面における対応粒界の Σ 値を低下させたり、さらには融合粒子を単結晶粒化した上で格子欠陥や亜粒界等を減少させる等、金属超微粒子同士の融合体を安定化させることができる。従って、例えば超微細生成物、各種デバイス、各種機能材料等に応用する上で、各種状態において安定化させた金属超微粒子融合体を提供することが可能となる。

【0026】また、上記実施形態では溶融状態を経ていない金属超微粒子同士の融合体、さらには安定化した金属超微粒子融合体を室温ステージ上で形成することができる。一般に、制御された加熱条件下で電子線等の高エネルギービームを照射することは困難であるため、室温ステージ上での金属超微粒子融合体の生成を可能にすることは意義が大きい。

【0027】ところで、図1では隣接する2つの金属超微粒子1a、1bのみを図示したが、金属超微粒子融合体の出発物質としての金属超微粒子は、例えば図2に示すように、基板5上に分散配置された多数の金属超微粒子1であってもよい。このような場合に、多数の金属超微粒子1に同時に高エネルギービーム2を照射すると、隣接する2つ以上の金属超微粒子1、1...が融合して、複数の金属超微粒子融合体が生成する。

【0028】このような複数の金属超微粒子融合体のうち、対応粒界を有する金属超微粒子融合体の Σ 値は、高エネルギービーム2を照射する前の金属超微粒子1の結晶方位や距離、および高エネルギービーム2の強度等によって異なるが、例えば高エネルギービーム2の照射時間に応じて対応粒界の Σ 値が小さい、例えば $\Sigma 3$ 粒界を有する金属超微粒子融合体が増加する。すなわち、複数の金属超微粒子融合体全体として見た場合に、金属超微粒子融合体の安定化が進む。

【0029】上記した複数の金属超微粒子融合体の安定化、すなわち対応粒界の Σ 値が小さい融合体の増加は、照射する高エネルギービーム2の強度が大きいほど短時間で実現することができる。言い換えると、高エネルギービーム2の照射時間が同一である場合には、高エネルギービーム2の強度が大きいほど、対応粒界の Σ 値が小さい金属超微粒子融合体の数が多くなり、複数の金属超微粒子融合体全体として見た場合により安定化することができる。

【0030】また、上記安定化した複数の金属超微粒子融合体に対して、さらに高エネルギービーム2を照射すると、各融合体粒子の単結晶粒化や複数の融合体粒子のさらなる融合等が起こり、単結晶粒および多結晶粒が混在する金属超薄膜が得られる。この際、前述した実施形態と同様に、結晶粒内の格子欠陥や亜粒界等も減少もしくは消滅し、より安定な状態となる。

【0031】このように、多数の金属超微粒子1に同時に高エネルギービーム2を照射することによって、複数の金属超微粒子融合体全体として見た場合に、金属超微粒子融合体を安定化させることができ、さらには単結晶粒および多結晶粒が混在する金属超薄膜を得ることができる。

【0032】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例について説明する。

【0033】実施例1

まず、超微粒子融合体の製造に用いたP_t超微粒子の作製例について述べる。すなわち、図3に示すように支持部材11上に基板として炭素フィルム12を配置し、この炭素フィルム12上にP_t超微粒子の出発原料となるP_tメッシュ13（厚さ:200 μ m）を配置した。このP_tメッシュ13はターゲット材であり、直径100 μ mの細孔14を多数有している。

【0034】これらを真空室内の室温ステージ上にセットし、炭素フィルム12をP_tメッシュ13と共に2rpmで回転させながら、P_tメッシュ13の細孔内壁14aに加速電圧3.0kV、ビーム電流0.25mAのArイオンビーム15を斜め方向から180秒間照射した。Arイオンビーム15の入射角 θ は40°とした。また、Arイオンビーム照射時の雰囲気は 1×10^{-3} Pa程度の真空（Arを含む）とした。

【0035】上記したArイオンビーム15の照射後に、炭素フィルム12上をTEM観察したところ、炭素フィルム12上のP_tメッシュ13の細孔14に対応した位置に、P_t超微粒子16がそれぞれ形成されていることが確認された。図4にそのTEM観察結果を模式的に示す。図4に示されるように、炭素フィルム上にP_t超微粒子が分離した状態で多数存在していた。これらP_t超微粒子の直径は5nm程度である。なお、図5に作製直後のP_t超微粒子の電子線回折パターンを模式的に示す。図5から形成直後のP_t超微粒子は結晶性の低い粒子であることが分かる。

【0036】このようにして得た多数のP_t超微粒子に対して、 1×10^{-5} Paの真空雰囲気中で 1.0×10^{20} e/cm²・secの電子線を照射した。図6に上記電子線を240秒照射した段階のP_t超微粒子の電子線回折パターンを模式的に示す。図6からP_t超微粒子の結晶性が向上していることが分かる。

【0037】図7に上記電子線を700秒照射した後のTEM観察結果を模式的に示す。図7から、電子線の照射によりP_t超微粒子同士が融合してP_t超微粒子融合体が生成していることが分かる。また、図8は図7の実線で囲んだ領域のHETRMイメージを模式的に示す図である。図8から、隣接して多数配置されたP_t超微粒子に 1.0×10^{20} e/cm²・secの電子線を700秒照射することによって、 $\Sigma 3(111)$ の対応粒界、 $\Sigma 11(113)$ の対応粒

界、 $\Sigma 19(331)$ の対応粒界を有するP_t超微粒子融合体がそれぞれ得られていることが分かる。この段階では、まだ $\Sigma 19$ というように対応粒界の Σ 値が大きいP_t超微粒子融合体の割合が多く、P_t超微粒子融合体全体として見た場合に、十分に安定化されているとは言えない。

【0038】そこで、図7および図8に示した状態のP_t超微粒子融合体に、さらに同一条件の電子線を300秒間照射したところ、対応粒界の Σ 値が小さい、例えば $\Sigma 3$ 粒界を有するP_t超微粒子融合体が増加した。このように、P_t超微粒子融合体にさらに電子線を照射することによって、P_t超微粒子融合体を安定化することができる。

【0039】一方、上記実施例と同様にして得た多数のP_t超微粒子に対して、 2.1×10^{20} e/cm²・secの電子線を700秒間照射した。この電子線照射後のTEM観察結果を図9に模式的に示す。図9からは、 1.0×10^{20} e/cm²・secの電子線を照射した場合に比べて、より多くの $\Sigma 3$ 粒界（図中、矢印で示す）を有するP_t超微粒子融合体を得られていることが分かる。このように、P_t超微粒子に照射する電子線の強度を大きくすることによって、短時間でP_t超微粒子融合体の安定化を図ることができる。

【0040】実施例2

実施例1と同様にして得た多数のP_t超微粒子に対して、 1×10^{-5} Paの真空雰囲気中で 3.3×10^{20} e/cm²・secの電子線を照射した。電子線照射前のTEM観察結果の模式図を図10に、電子線を300秒照射した段階のTEM観察結果の模式図を図11に、また1000秒照射後のTEM観察結果の模式図を図12示す。

【0041】図10および図11から、電子線の照射によりP_t超微粒子同士の融合が起こることが分かる。また、電子線をさらに照射することによって、対応粒界の Σ 値が小さい、例えば $\Sigma 3$ 粒界を有するP_t超微粒子融合体が増加することも確認された。図13に、上記実施例1の2つの電子線強度および実施例2の電子線強度において、電子線を700秒照射した後の各 Σ 値を有する超微粒子融合体の比率を比較して示す。図13からP_t超微粒子に照射する電子線の強度を大きくすることによって、対応粒界の Σ 値が小さい、例えば $\Sigma 3$ 粒界を有するP_t超微粒子融合体がより多く得られ、P_t超微粒子融合体の安定化を短時間で実現できることが分かる。

【0042】また図12からは、融合体の生成および Σ 値の低下を行った後に、さらに電子線を照射し続けることによって、単結晶粒および多結晶粒が混在するP_t超薄膜を得ることが分かる。さらに、上記電子線を700秒照射した段階のTEM観察結果からは、結晶粒内の転位は少なく、またほとんどそのバーガスベクトルが $a/3 \langle 11(\text{バー})1 \rangle$ になり、さらには電子線照射により転位等が生じて欠陥が減少することが確認された。

【0043】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の超微粒子融合体の製造方法によれば、融合界面等の安定性に優れた超微粒子融合体を制御された条件下で再現性よく得ることができる。このように、本発明によれば融合界面等の安定性を制御できることから、金属超微粒子単体からの応用展開等に大きく寄与するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による超微粒子融合体の製造工程の一実施形態を模式的に示す図である。

【図2】 本発明の超微粒子融合体の製造方法で出発物質として用いる金属超微粒子の他の形態を模式的に示す図である。

【図3】 本発明の実施例で超微粒子融合体の出発物質として用いたPt金属超微粒子の製造例を模式的に示す図である。

【図4】 本発明の実施例1で超微粒子融合体の出発物質として用いたPt金属超微粒子のTEM観察結果を模式的に示す図である。

【図5】 図4に示すPt超微粒子の形成直後の電子線回折結果を模式的に示す図である。

【図6】 図4に示すPt超微粒子に $1.0 \times 10^{20} \text{e}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の電子線を240秒照射した後の電子線回折結果を模式的に示す図である。

【図7】 図4に示すPt超微粒子に $1.0 \times 10^{20} \text{e}/\text{cm}^2$

$\cdot \text{sec}$ の電子線を700秒照射した後のTEM観察結果を模式的に示す図である。

【図8】 図7に示すPt超微粒子の一部のHETRMイメージを模式的に示す図である。

【図9】 本発明の実施例1でPt金属超微粒子に $2.1 \times 10^{20} \text{e}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の電子線を700秒照射した後のTEM観察結果を模式的に示す図である。

【図10】 本発明の実施例2で超微粒子融合体の出発物質として用いたPt金属超微粒子のTEM観察結果を模式的に示す図である。

【図11】 図10に示すPt超微粒子に $3.3 \times 10^{20} \text{e}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の電子線を300秒照射した後のTEM観察結果を模式的に示す図である。

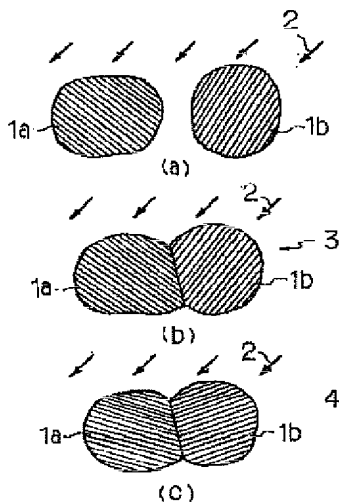
【図12】 図10に示すPt超微粒子に $3.3 \times 10^{20} \text{e}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の電子線を1000秒照射した後のTEM観察結果を模式的に示す図である。

【図13】 本発明の各実施例で電子線を700秒照射した後の各Σ値を有する超微粒子融合体の比率を比較して示す図である。

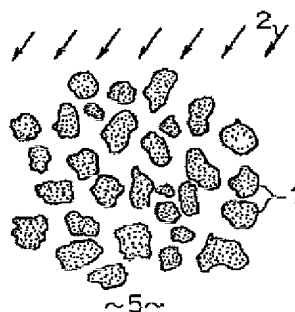
【符号の説明】

- 1……金属超微粒子
- 2……高エネルギービーム
- 3……金属超微粒子融合体（初期融合体）
- 4……金属超微粒子融合体（準安定化融合体）

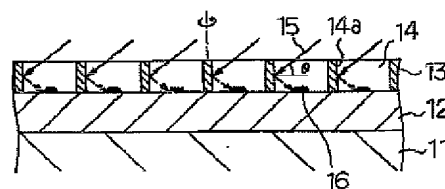
【図1】



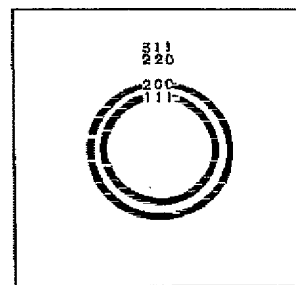
【図2】



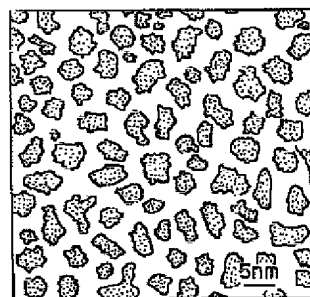
【図3】



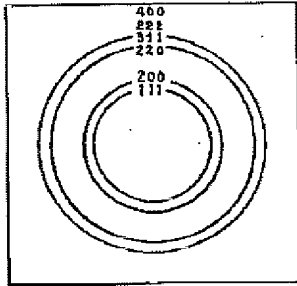
【図5】



【図4】



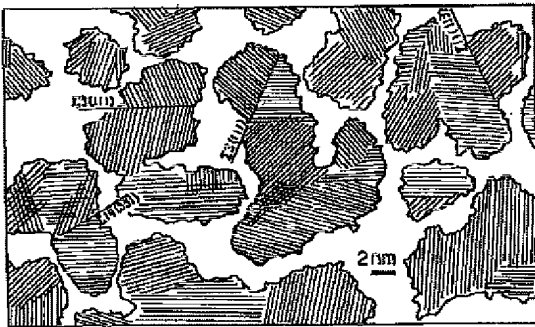
【図6】



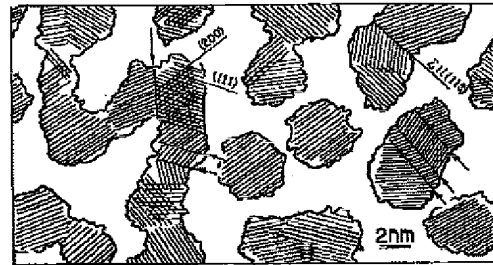
【図7】



【図8】

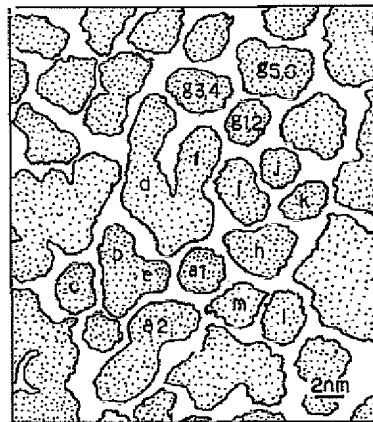
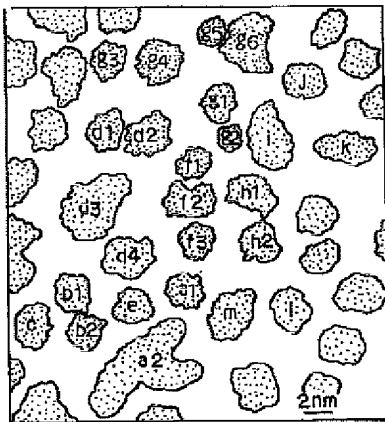


【図9】

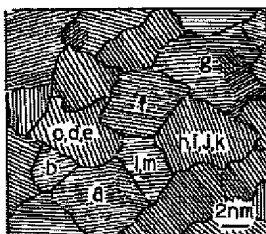


【図10】

【図11】



【図12】



【図13】

